

METHOD AND DEVICE FOR FORMING METALLIC FILM

Patent Number: JP9045773
Publication date: 1997-02-14
Inventor(s): SUGAI KAZUMI; OKABAYASHI HIDEKAZU; YAKO TADAAKI
Applicant(s): NEC CORP;; SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: JP9045773
Application Number: JP19950212650 19950728
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/768; C23C18/08; C23C18/10; H01L21/3205
EC Classification:
Equivalents: JP2818557B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To materialize favorable electric connection with a lower layer by stopping the connection hole of a semiconductor device or a display device with a metallic film without space.
SOLUTION: Diisobutyl aluminum hydride ($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$) is dropped onto the whole face of a substrate 1, and then argon gas 6 is charged into a container, wherein a substrate is installed, at a pressure of about 100kg/cm^2 . Hereby, diisobutyl aluminum hydride penetrates inside of the fine hole. Heating this board will form a high-purity Al film 8.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

特開平9-45773

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

H01L 21/768

C23C 18/08

18/10

H01L 21/3205

F I

H01L 21/90

C23C 18/08

18/10

H01L 21/88

A

K

N

審査請求 有 請求項の数15 F D (全6頁)

(21) 出願番号

特願平7-212650

(22) 出願日

平成7年(1995)7月28日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 菅井 和己

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 岡林 秀和

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

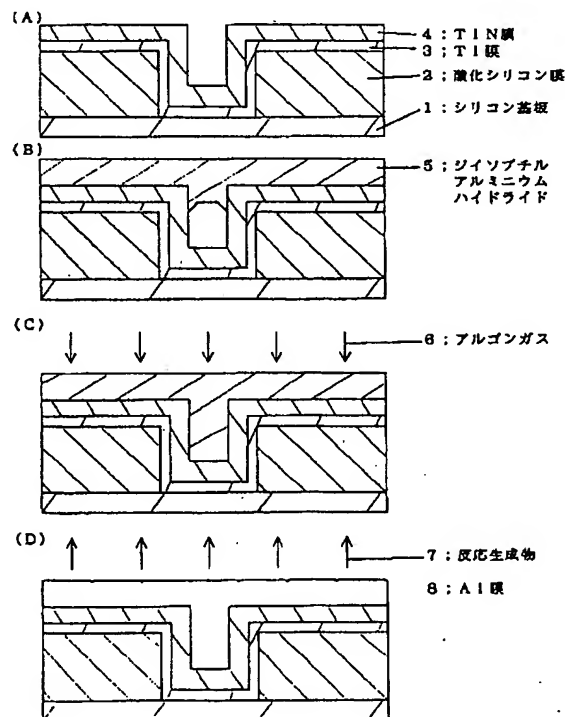
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属薄膜の形成方法および形成装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置やディスプレイ装置の接続孔を金属薄膜で隙間なく埋め込み、下層との良好な電氣的接続を実現する。

【解決手段】 基板1の全面にジイソブチルアルミニウムハイドライド (Al(i-C₄H₉)₃H) 5を滴下した後、基板が設置された容器内にアルゴンガス6を約100Kg/cm²の圧力で充填する。これによって、微細孔内部にまで、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが浸入する。この基板を加熱すると高純度なAl膜8が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 接続孔が開口されてなる絶縁膜を表面に有する基板上に金属膜を形成する工程が、

(a) 前記金属を含む液体原料または該液体原料の希釈液と、前記基板と、を接触させる工程と、

(b) 前記基板表面を加圧する工程と、

(c) 前記基板を加熱する工程と、を含むことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記基板表面を気体で加圧することを特徴とする請求項1記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記気体が、不活性ガス、水素、及び窒素からなる群から選択された少なくとも一又は不活性ガス、水素、及び窒素の混合ガスを含むことを特徴とする請求項2記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項4】 接続孔が開口されてなる絶縁膜を表面に有する基板上に金属膜を形成する工程が、

(a) 前記金属を含む液体原料または該液体原料の希釈液と、前記基板と、を接触させる工程と、

(b) 前記基板表面を所定の加圧部材により押圧する工程と、

(c) 前記基板を加熱する工程と、を含むことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記液体原料又は前記液体原料の希釈液をスピンコーティング法により基板に接触させることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記液体原料として、アルミニウム (Al) とそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素 (R_1 、 R_2 、 R_3) と水素 (H) で構成される、 $R_1, AlH_2, (n \leq 3, n \text{ は正の整数})$

$R_1, R_2, AlH_2, \dots, (n, m \leq 2, n+m \leq 3, n, m \text{ は正の整数})$

R_1, R_2, R_3, Al

からなる群から選択された少なくとも一の構造を持つ分子、または、これらの分子の混合物を用いることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項7】 請求項6記載の金属薄膜の形成方法において、アルミニウム (Al) とそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素 (R_1 、 R_2 、 R_3) と水素

(H) で構成される前記分子として、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(CH_3)_2H$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、 $Al(n-C_4H_9)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_2H$ 、 $Al(i-C_4H_9)_2H$ からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とするアルミニウム薄膜の形成方法。

【請求項8】 前記液体原料として、水素化アルミニウム (AlH_3) のアミンアダクトを用いることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項9】 請求項8記載の金属薄膜の形成方法におい

て、水素化アルミニウムのアミンアダクトとして、 $N(CH_3)_2(C_2H_5)AlH_2N(CH_3)_2(C_2H_5)$ を用いることを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項10】 前記液体原料の希釈液として、石油系炭化水素の高沸点留分を用いることを特徴とする請求項5から8のいずれかに記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項11】 請求項10記載の金属薄膜の形成方法において、石油系炭化水素として、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジフェニル、ジフェニルエーテル、パラフィン族、ナフテン族、芳香族からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項12】 金属を含む液体原料または該液体原料の希釈液を基板に接触させる手段と、前記基板を気体で加圧する手段と、前記基板を加熱する手段と、を具備することを特徴とする金属薄膜の形成装置。

【請求項13】 金属を含む液体原料または該液体原料の希釈液を基板に接触させる手段と、

20 前記液体が接触した基板表面をピストンで加圧する手段と、

前記基板を加熱する手段と、を具備することを特徴とする金属薄膜の形成装置。

【請求項14】 前記基板を真空中に保持する手段を具備することを特徴とする請求項12又は13記載の金属薄膜の形成装置。

【請求項15】 前記液体原料又は前記液体原料の希釈液を前記基板に接触させる際に前記基板を回転させることを特徴とする請求項12又は13記載の金属薄膜の形成装置。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置およびディスプレイ装置における配線用の金属薄膜の形成方法および形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、半導体集積回路及びディスプレイ装置の高密度、高集積化に伴い、そのデザインルールは益々縮小化している。配線形成工程においては、微細かつ高アスペクト比の接続孔を空隙なく埋め込むと同時に配線用の膜を形成することが要求されている。

【0003】 従来の液相から微細な空隙内への薄膜の形成方法としては、例えば特開昭62-182280号公報には、常圧下で対象物を加熱処理した後あるいは加熱処理しつつ金属を含む溶液に含浸することにより、対象物表面の凹部に前記金属を含む溶液を残留させ、それを焼成することにより薄膜を形成する方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来例では、凹部の開口径が微細化すると液体が内部

50

まで浸入せず、内部に空隙を残す。このため、下層との電気的接続が不良となり、半導体装置の歩留まりを低下させ、結果として半導体装置のコストを上昇させるという欠点がある。

【0005】従って、本発明は、上記問題点を解消し、半導体装置やディスプレイ装置の接続孔を金属薄膜で隙間なく埋め込み、下層との良好な電気的接続を実現する金属薄膜の形成方法及び形成装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、接続孔が開口されてなる絶縁膜を表面に有する基板上に金属膜を形成する工程が、(a)前記金属を含む液体原料または該液体原料の希釈液と、前記基板と、を接触させる工程と、(b)前記基板表面を加圧する工程と、(c)前記基板を加熱する工程と、を含むことを特徴とする金属薄膜の形成方法を提供する。

【0007】本発明においては、前記基板表面を気体で加圧することを特徴とする。この場合、前記気体は、好ましくは、不活性ガス、水素、及び窒素からなる群の少なくともいずれか一又は不活性ガス、水素、及び窒素の混合ガスを含むことを特徴とする。

【0008】また、本発明においては、前記工程(b)において前記基板表面を所定の加圧部材により押圧するようにしてもよい。

【0009】そして、本発明においては、好ましくは、前記液体原料又は前記液体原料の希釈液をスピンコーティング法により基板に接触させる。

【0010】さらに、本発明においては、好ましくは、前記液体原料として、アルミニウム(A1)とそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素(R_1 、 R_2 、 R_3)と水素(H)で構成される、 $R_1, A1H_3$ 、($n \leq 3$, n は正の整数)

$R_1, R_2, A1H_3$ 、($n, m \leq 2$, $n+m \leq 3$, n, m は正の整数)

$R_1 R_2 R_3 A1$

の少なくともいずれかの構造を持つ分子、または、これらの分子の混合物を用いることを特徴とする。

【0011】本発明においては、アルミニウム(A1)とそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素(R_1 、 R_2 、 R_3)と水素(H)で構成される前記分子として、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(CH_3)_2H$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、 $Al(n-C_4H_9)_3$ 、 $Al(n-C_4H_9)_2H$ 、 $Al(C_2H_5)_2H$ 、 $Al(i-C_4H_9)_2H$ からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする。

【0012】そして、本発明においては、前記液体原料として、水素化アルミニウム($A1H_3$)のアミンアダクトが用いられる。水素化アルミニウムのアミンアダクトとして、 $N(CH_3)_2(C_2H_5)AlH_2N(CH_3)_2(C_2H_5)$ が用いられる。

【0013】また、本発明においては、液体原料の希釈液として、石油系炭化水素の高沸点留分が用いられる。この場合、石油系炭化水素として、好ましくは、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジフェニル、ジフェニルエーテル、パラフィン族、ナフテン族、芳香族からなる群から選択された少なくとも一を用いることを特徴とする。

【0014】本発明の金属薄膜の形成装置は、金属を含む液体原料またはその希釈液を基板に接触させる機能と、前記基板を気体あるいはピストンで加圧する機能と、前記基板を加熱する機能とを具備する。

【0015】本発明においては、前記基板を真空中に保持する機能を具備する場合、その効果は特に顕著である。

【0016】本発明に係る薄膜の形成処理は一回で完了してもよく、複数回繰り返すようにしてもよい。

【0017】

【作用】本発明によれば、基板表面の絶縁膜に開口された接続孔を有する半導体基板をチャンバ内に設置する。この基板表面に、液体の有機アルミニウムを滴下する。このとき、液体原料には表面張力が働くので、微細な接続孔内部には有機アルミニウムは浸入しない。

【0018】そこで、前記容器に例えば水素ガスを100K g/cm^3 充填すると、接続孔内部まで有機アルミニウムが浸入した。その後、基板を加熱すると有機アルミニウム原料が分解し、高純度なA1薄膜が得られた。

【0019】このとき、接続孔内にもA1が充填されており、この薄膜が配線膜となり得ることを本発明者らは新たに見いだした。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の実施の態様について図面を参照して以下に説明する。

【0021】図1は、本発明に係る金属薄膜の形成方法の第1の実施形態の主要工程における半導体装置の断面を製造工程順に模式的に示した図である。本実施形態では、シリコン集積回路における配線工程に適用した場合を例示する。

【0022】図1(A)に、標準的な集積回路製作方法を用いて形成した、接続孔形成後の構造を有する基板を示す。図1(A)において、1はシリコン基板、2は酸化シリコン膜、3はTi膜、4はTiN膜である。この基板は容器内に設置されている。

【0023】続いて、図1(B)に示すように、基板の全面にジイソブチルアルミニウムハイドライド($Al(i-C_4H_9)_2H$)5を滴下する。ジイソブチルアルミニウムハイドライド5の量は基板上で約5 μm の厚さになるように滴下する。すると、0.5 μm 径以下の微細な接続孔には、ほとんど液体原料が浸入せず、微細孔内部に空隙が生じる。

【0024】さらに、図1(C)に示すように、基板が

設置された容器内にアルゴンガス6を約100Kg/cm²の圧力で充填する。これによって、微細孔内部にまで、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが浸入する。

【0025】この基板を約400℃に加熱すると、図1(D)に示すように、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが分解し、気体の反応生成物7が気相中に脱離し、厚さ約0.5μmの高純度なA1膜8が形成される。

【0026】図2は、本発明の第2の実施形態の主要工程における半導体装置の断面を製造工程順に模式的に示した図である。本実施形態では、前記第1の実施形態と同様シリコン集積回路における配線工程に適用した場合を例示する。

【0027】前記第1の実施形態と同様に、標準的な集積回路製作方法を用いて形成した、接続孔形成後の構造を有する基板(図2(A)参照)の全面に、ジイソブチルアルミニウムハイドライド(Al(i-C₄H₉)₃H)5を滴下する(図2(B)参照)。

【0028】次に、図2(C)に示すように、ピストン9により約100Kg/cm²の圧力で基板全面を押圧する。すると、ジイソブチルアルミニウムハイドライドは、接

続孔内部に浸入する。

【0029】さらに、図2(D)に示すように、基板を約400℃に加熱するとジイソブチルアルミニウムハイドライドが分解し、気体の反応生成物7が脱離し、高純度なA1膜8が形成される。

【0030】上述の2つの実施形態では、シリコン集積回路に適用した場合を例示したが、ディスプレイ等の場合においても同様にして適用できることは勿論である。

【0031】また、上述の2つの実施形態では、気体としてアルゴンを用いた場合を例示したが、ヘリウム、窒素等の不活性ガスやこれらの混合ガスを用いても同様の効果を奏することは勿論である。そして、水素を用いた場合には液体原料との反応が起こるため、より容易にA1膜を形成することができる。

【0032】前記第1及び第2の実施形態では、液体原料としてジイソブチルアルミニウムハイドライドを用いた場合を例示したが、N(CH₃)₂(C₂H₅)AlH₂N(CH₃)₂(C₂H₅)などの水素化アルミニウムアダクトや、Al(CH₃)₃、Al(C₂H₅)₃、Al(CH₃)₂H、Al(i-C₄H₉)₃、Al(n-C₄H₉)₃、Al(n-C₄H₉)₂H、Al(i-C₄H₉)₂Hなどの、アルミニウム(A1)とそれぞれ独立なアルキル基またはオレフィン炭化水素(R₁、R₂、R₃)と水素(H)で構成される、

R₁、AlH₃、(n ≤ 3、nは正の整数)

R₁、R₂、AlH₃、(n、m ≤ 2、n+m ≤ 3、n、mは正の整数)

R₁、R₂、R₃、Al

の構造を持つ分子あるいはこれらの分子の混合物を用いても同様の効果がある。

【0033】また、前記第1及び第2の実施形態では、

濃度100%のジイソブチルアルミニウムハイドライドを用いた場合を例示したが、上述のアルミニウム原料をアルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジフェニル、ジフェニルエーテル、パラフィン族、ナフテン族、芳香族などの石油系炭化水素の高沸点留分で希釈した液体を用いても同様の効果を奏することはいうまでもない。

【0034】さらに、前記第1、第2の実施形態ではA1薄膜の形成を例示したが、ビスアセチルアセトナート銅、ビスジビバロイルメタナート銅、ビスヘキサフルオロアセチルアセトナート銅、ヘキサフルオロアセチルアセトナート銅、トリメチルビニルシランあるいはこれらの希釈液を用いた銅膜形成、あるいは、テトラキスジメチルアミノチタン、テトラキスジエチルアミノチタン、ジシクロペンタジエニルアジ化チタンあるいはこれらの希釈液を用いたTi膜形成などに対しても同様にして適用できる。

【0035】そして、液体原料導入前の基板雰囲気を排気することによって、液体原料の微細孔への浸入をより容易にすることができる。

【0036】図3は、本発明に係る金属薄膜の形成装置の第1の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【0037】図3において、11は容器、12は試料、13は試料加熱台、14は液体原料供給器、15は液体原料導入口、16は水素ガス供給器をそれぞれ示している。

【0038】液体原料供給器14、水素ガス供給器16はそれぞれバルブを介して容器11に接続されている。

【0039】表面に微細な接続孔を有する試料12は、容器11内部の試料加熱台13上に設置される。

【0040】液体原料は液体原料導入口15を介して導入され、試料12上に滴下される。

【0041】液体原料の供給を中止した後、水素ガス供給器16から約100Kg/cm²の水素ガスを導入する。これによって、試料12表面の接続孔内部まで液体原料が浸入する。

【0042】つづいて、試料加熱台13を電熱ヒータ、レーザー光、高周波電流などによって約400℃に加熱すると、液体原料が分解し高純度な金属膜が形成される。

【0043】本実施形態では、加圧ガスとして水素ガスを用いる場合を例示したが、アルゴン、ヘリウム、窒素等の不活性ガスを用いても同様の効果がある。

【0044】さらに、液体を試料(基板)12表面に接触させる時に基板を回転させると、基板全面にわたって、液体原料の厚さが均一になるので、形成される金属薄膜の膜厚均一性を向上させることができる。

【0045】図4は、本発明に係る金属薄膜の形成装置の第2の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【0046】図4において、11は容器、12は試料、13は試料加熱台、14は液体原料供給器、15は液体

原料導入口、17はピストンである。

【0047】液体原料供給器14、水素ガス供給器(図4では不図示)はそれぞれバルブを介して容器11に接続されている。表面に微細な接続孔を有する試料12は容器11内部の試料加熱台13上に設置される。

【0048】液体原料は液体原料導入口15を介して導入され、試料12上に滴下される。

【0049】液体原料の供給を中止した後、液体原料導入口15を試料(基板)12の表面から離間させ、つづいてピストン17を試料12に約100Kg/cm²の圧力で当

接させる。これによって、試料12表面の接続孔内部まで液体原料が浸入する。

【0050】つづいて、試料加熱台13を電熱ヒータ、レーザー光、高周波電流などによって約400℃に加熱すると、液体原料が分解し高純度な金属膜が形成される。

【0051】本発明に係る金属薄膜の形成装置の前記二つの実施形態において、液体原料供給前に容器11内を真空中に排気した後、液体原料を滴下すると、より容易に微細孔内に液体原料が浸入する。

【0052】上記4つの実施形態において、滴下する液体の厚さについては所望の膜厚の金属薄膜が得られるように適宜設定され、また加圧する力については液体が基板表面の接続孔内に充填されるように適宜選択され、さらに基板温度は液体原料が分解する温度を選択設定される。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体装置やディスプレイ装置の接続孔が金属薄膜で隙間なく埋め込まれるため、下層との良好な電氣的接続が可能となり、このため半導体装置の歩留まりを上昇さ

せ、結果として半導体装置のコストの低減を図ることができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る金属薄膜の形成方法の一実施形態の主要工程を示す製造工程順に模式的に示す断面図である。

【図2】本発明に係る金属薄膜の形成方法の別の実施形態の主要工程を示す製造工程順に模式的に示す断面図である。

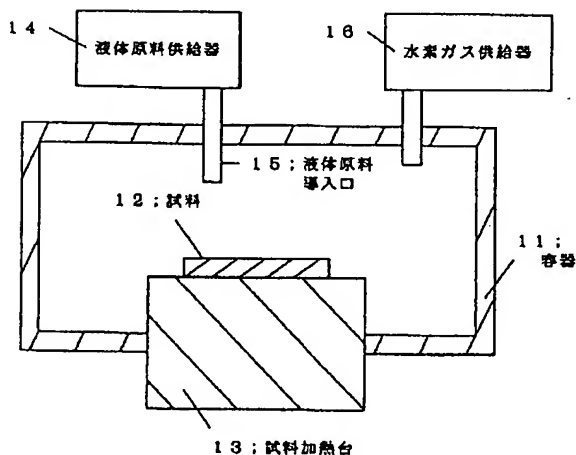
【図3】本発明に係る金属薄膜の形成装置の一実施形態の主要部の構成を模式的に示す図である。

【図4】本発明に係る金属薄膜の形成装置の別の実施形態の主要部の構成を模式的に示す図である。

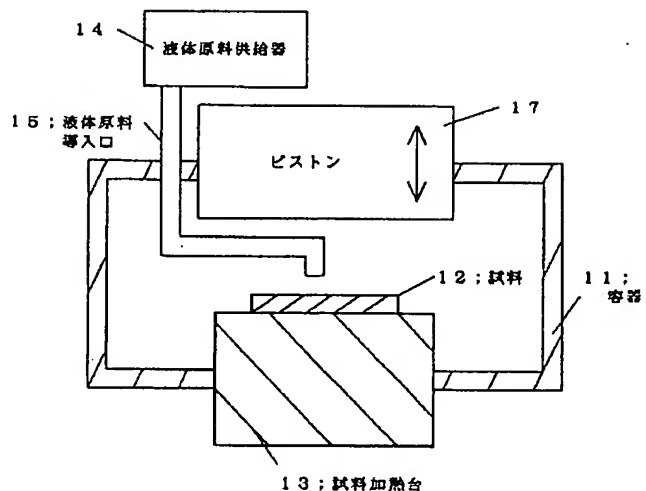
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 酸化シリコン膜
- 3 Ti膜
- 4 TiN膜
- 5 ジイソブチルアルミニウムハイドライド
- 6 アルゴンガス
- 7 反応生成物
- 8 Al膜
- 9 ピストン
- 11 容器
- 12 試料
- 13 試料加熱台
- 14 液体原料供給器
- 15 液体原料導入口
- 16 水素ガス供給器
- 17 ピストン

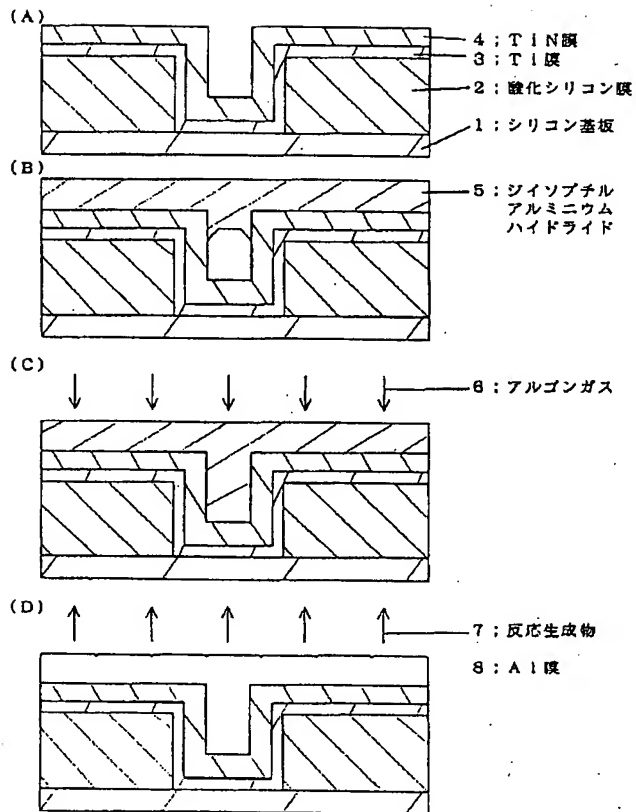
【図3】



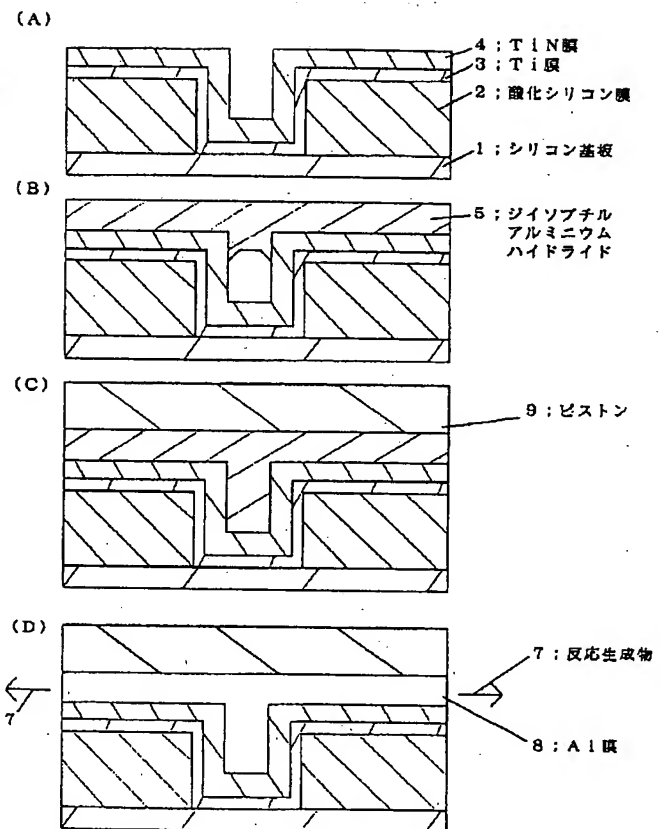
【図4】



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 八子 忠明
愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学
工業株式会社内